

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3894246号
(P3894246)

(45) 発行日 平成19年3月14日(2007.3.14)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl.	F I	
C03C 8/18 (2006.01)	C O 3 C	8/18
C03C 8/14 (2006.01)	C O 3 C	8/14
A01N 59/16 (2006.01)	A O 1 N	59/16 A
C23D 5/00 (2006.01)	C 2 3 D	5/00 K
H05F 1/00 (2006.01)	C 2 3 D	5/00 D
請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平10-1753	(73) 特許権者	000209773
(22) 出願日	平成10年1月7日(1998.1.7)		池袋珙瑯工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-199273		埼玉県所沢市大字下富735番地
(43) 公開日	平成11年7月27日(1999.7.27)	(74) 代理人	100057874
審査請求日	平成15年5月20日(2003.5.20)		弁理士 曾我 道照
		(74) 代理人	100068113
			弁理士 小林 慶男
		(74) 代理人	100071629
			弁理士 池谷 豊
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100081916
			弁理士 長谷 正久
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

抗菌性釉薬組成物100重量部に対して、直径0.01～20ミクロン、長さ0.5～2000ミクロン、長さ／直径の形状比50以上の金属繊維を0.001～1.5重量部含有してなる導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物。

【請求項2】

金属繊維がステンレス系金属、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1記載の導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物。

【請求項3】

抗菌性釉薬組成物が抗菌性物質として銀を含有するものである、請求項1または2記載の導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ほうろう及び陶磁器の表面に施釉される釉薬組成物に関し、更に詳細には、パネル、容器、クリーンルーム壁、バスタブ、流し台等のほうろう製品や、タイル、衛生陶器等の陶磁器製品等のクリーン度合い、洗浄性や清潔さを要求される製品に用いられる導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物に関する。

【0002】

【従来の技術・課題】

ほうろう製品や陶磁器製品の表面には、通常釉薬組成物が施釉されている。施釉層は、汚れにくく、洗浄が容易でクリーンであること等の機能を有する。また、最近では、抗菌性釉薬組成物を施釉した抗菌性を具備するものもある。

【0003】

従来の抗菌性釉薬組成物は、銀イオンや銅イオンのような重金属を含有するものであった。例えば、特開平3-146436号公報には、ほうけい酸ガラスを主体とし、銀イオン及び銅イオンからなる群から選択された1種以上の金属イオンを含み、更に、塩素、臭素またはヨウ素のようなハロゲン族イオンを含むことを特徴とする抗菌性ガラスが開示されている。

10

【0004】

しかし、上述のような抗菌性ガラスを施釉して得られた施釉層を備えてなるほうろう製品や陶磁器は、大腸菌や黄色ブドウ球菌に対して明確な抗菌作用は有するものの、釉薬組成物がけい酸アルカリ成分を含有するガラス成分よりなるものであるために、施釉層の体積抵抗率は $1 \times 10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の絶縁材質であり、静電気により施釉層が帯電してほこり等が付着し易くなるという問題点があった。

【0005】

従って、本発明の目的は、導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

20

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の寸法、形状を有する金属繊維を抗菌性釉薬組成物に配合することにより、該釉薬組成物を施釉して得られる抗菌性施釉層の体積抵抗率を低下して導電性を付与することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、抗菌性釉薬組成物100重量部に対して、直径0.001～20ミクロン、長さ0.5～2000ミクロン、長さ／直径の形状比50以上の金属繊維を0.001～1.5重量部含有してなる導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物にある。

【0008】**【発明の実施の形態】**

30

本発明の導電性及び抗菌性を有する釉薬組成物(以下、単に「本発明の釉薬組成物」と記載する)は、慣用の抗菌性フリットを含む抗菌性釉薬組成物に、直径0.01～20ミクロン、長さ0.5～2000ミクロン、長さ／直径の形状比50以上の金属繊維を添加、配合してなることを特徴とするものである。

【0009】

ここで、本発明の釉薬組成物に使用する金属繊維の直径は、金属繊維の添加量と釉薬組成物のスプレー施釉性との関係から細い程良く、0.01～20ミクロン、好ましくは0.01～1.0ミクロンの範囲内である。金属繊維の直径が0.01ミクロン未満のものは金属繊維自体の加工が難しく現状ではコストの面から使用することはできない。また、該直径が20ミクロンを超えると、釉薬組成物としてもスリップ粘性が乏しくなり、スプレー施釉性が著しく劣るために好ましくない。なお、金属繊維の直径は細いもの程、その見掛け体積は増加するので、金属繊維の添加量を少なくすることができ、更に、釉薬組成物の焼成作業や生産技術面でも利点がある。従って、コスト面での問題が解決できれば、0.01ミクロン未満の直径を有する金属繊維も使用可能であることは言うまでもない。

40

【0010】

また、金属繊維の長さは、0.5～2000ミクロン、好ましくは20～1000ミクロンの範囲内にある。ここで、金属繊維の長さが0.5ミクロン未満では、金属繊維自体のチップが難しく、また、該長さが2000ミクロンを超えると、釉薬組成物としてのスリップ粘性が乏しくなり、スプレー施釉性が著しく劣るために好ましくない。

【0011】

50

更に、金属繊維の長さ／直径の形状比は50以上である。該形状比が50未満であると、金属繊維を多量に配合しないと施釉層の導電性を向上させることができないために好ましくない。

【0012】

本発明の釉薬組成物において、使用する金属繊維の寸法は上記の範囲内であるが、後述するフリットと混合する際に、金属繊維の粉碎・切断が生じ、釉薬組成物を施釉する時には上述の範囲内よりも小さい金属繊維が若干混入することもあるが、このような金属繊維が存在していても得られる施釉層の導電性には何ら影響を及ぼすものではない。

【0013】

本発明の釉薬組成物に使用できる金属繊維は、例えばステンレス系金属、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上であり、特に、貴金属系金属、及び白金と白金族金属との合金からなる群から選択される1種または2種以上の金属繊維を使用することが好ましい。ここで、ステンレス系金属繊維としては、例えばSUS-316繊維(体積抵抗率： $7.4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$)、SUS-304繊維(体積抵抗率： $7.2 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$)等を使用することができる。また、貴金属系金属繊維としては、例えばAg繊維(体積抵抗率： $1.6 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$)、Au繊維(体積抵抗率： $2.4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$)、Pt繊維(体積抵抗率： $10.6 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$)等を使用することができる。更に、白金と白金族金属との合金繊維としては、例えばPtと、Pd、Ir、Rh、OsまたはRuとの合金からなるものを使用することができる。

【0014】

なお、金属繊維の抗菌性釉薬組成物への添加量は、抗菌性釉薬組成物100重量部に対して0.001～1.5重量部、好ましくは0.01～0.05重量部である。金属繊維の添加量が0.001重量部未満であると導電性の大幅な向上が望めない。また、1.5重量部を超えて金属繊維を添加することも可能であるが、添加量の増加に見合うだけの効果の改善は期待できない。なお、金属繊維の添加量が上記範囲内であれば、釉薬組成物の施釉層での発泡や、凹凸現象がなく、良質の施釉層を形成することができる。

【0015】

次に、本発明の釉薬組成物に使用する抗菌性釉薬組成物は、抗菌性物質として銀、銅、亜鉛等を含有する慣用の抗菌性釉薬組成物の任意のものを使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、抗菌性釉薬組成物としては下記のような組成を有するものを例示することができる：

(A) $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$: 40～70重量%

ただし、 SiO_2 : 40～70重量%

TiO_2 : 0～20重量%

ZrO_2 : 0～10重量%

(B) R_2O : 5～22重量% (RはNa、KまたはLiを表す)

ただし、 Na_2O : 5～22重量%

K_2O : 0～16重量%

Li_2O : 0～10重量%

(C) $\text{R}'\text{O}$: 0～8重量% (R'はCa、Ba、RbまたはMgを表す)

ただし、 CaO : 0～8重量%

BaO : 0～6重量%

RbO : 0～8重量%

MgO : 0～6重量%

(D) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: 0～22重量%

ただし、 B_2O_3 : 0～22重量%

Al_2O_3 : 0～6重量%

(E) $\text{CoO} + \text{NiO} + \text{MnO}_2$: 0～5重量%

ただし、 CoO : 0～5重量%

NiO : 0～5重量%

10

20

30

40

50

MnO_2 : 0 ~ 5 重量%

(F) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{ZnO}$: 0.05 ~ 20 重量% (抗菌性物質)

ただし、 Ag_2O : 0.05 ~ 10 重量%

CuO : 0 ~ 10 重量%

ZnO : 0 ~ 10 重量%

(E) $\text{F} + \text{Cl} + \text{Br}$: 0 ~ 2 重量% (抗菌性物質)

ただし、 F : 0 ~ 2 重量%

Cl : 0 ~ 1 重量%

Br : 0 ~ 1 重量%

【0016】

なお、従来の抗菌性釉薬組成物には、抗菌性物質として銀が配合されているものが多い。このような抗菌性釉薬組成物において、銀は銀粉末、銀イオン(硝酸銀、塩化銀、臭化銀等)や酸化物(Ag_2O)のような形態で添加されている。ここで、銀イオンや酸化物の形態で釉薬組成物に銀を添加しても、施釉層に導電性を付与することはできないが、銀粉末を添加すると、施釉層の体積抵抗率を低減して導電性を付与することができる。しかしながら、施釉層への静電気の帯電を防止するには、銀粉末は抗菌性釉薬組成物100重量部に対して数重量部程度の添加量では、導電性の向上に効果はなく、数十重量部程度添加することが必要となる。ところが、釉薬組成物に銀粉末のような金属粉末を数十重量部程度も添加すると、施釉表面が平滑になりにくく、且つ発泡現象が起こり、ほうろう製品や陶磁器製品として好ましくない。

【0017】

これに対して、本発明の釉薬組成物において、導電性を付与するための金属繊維として銀繊維も使用可能であるが、その添加量は抗菌性釉薬組成物100重量部に対して最大でも1.5重量部程度というような少量で、施釉層に良好な導電性を付与することができる。従って、抗菌性釉薬組成物に抗菌性物質として添加されている銀粉末と、本発明の釉薬組成物において、導電性を付与するために添加される銀繊維の作用、効果は全く異なるものであるばかりか、本発明の釉薬組成物においては、銀繊維は抗菌性物質としても作用する。なお、銀繊維以外の金属繊維についても、以下の実施例における抗菌性試験の結果から明らかなように、理由は定かではないが、従来の抗菌性釉薬組成物よりも優れた抗菌性を発揮することさえある。

【0018】

本発明の釉薬組成物は、従来のうわぐすりと同様にほうろう製品や陶磁器製品の基材となる金属基体上や陶磁器上に直接施釉することができ、体積抵抗率 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下の良好な導電性を示す施釉層を提供することができる。

【0019】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明の釉薬組成物を更に説明する。

実施例

以下の本発明品及び比較品の釉薬組成物に使用したうわぐすりの原料成分(重量%)は下記の通りである：

【0020】

【表1】

10

20

30

40

表1

成 分	うわぐすりA	うわぐすりB (抗菌性釉薬組成物)
SiO ₂	60	60
Al ₂ O ₃	1	1
B ₂ O ₃	12	12
CaO	3	3
Na ₂ O	15	14
K ₂ O	3	1
Li ₂ O	3	3
ZrO ₂	1	1
CoO	1	1
NiO	1	1
Ag ₂ O	—	2
ZnO	—	1

10

20

【0021】

次に、表1のうわぐすりA及びBを用い、以下の表2に示すミル配合(金属繊維の他に、うわぐすり100重量部に対して粘土2重量部、CMC0.05重量部、亜硝酸ソーダ0.3重量部及び適量の水を添加)及び焼成条件で、厚さ1.0mm、直径105mmの低炭素鋼丸板に施釉した。

なお、ステンレス繊維は、ナス物産株式会社製の直径8ミクロン、長さ5mmのものであり、白金繊維(Pt繊維1)は、田中貴金属株式会社製の直径0.5ミクロン、長さ2mmのものであり、白金繊維(Pt繊維2)は、田中貴金属株式会社製の直径0.01ミクロン、長さ0.5ミクロンのものであり、銀粉は、粒径約3ミクロンのものである。

30

【0022】

次に、得られた試料を図1に示す三端子法による抵抗測定法で体積抵抗率を求め、得られた結果を表2に併記する。

【0023】

【表2】

表2

試料	本発明品						比較品			
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
うわぐすりB + ステンレス繊維 重量部 施工 1 回掛 焼成850°C×15分	0.10	0.20					うわぐすり Aのみ	うわぐすり Bのみ	うわぐすり B+Ag粉 0.1 施工 1 回掛 焼成850°C×15分	うわぐすり B+Ag粉 1.5
うわぐすりB + Pt繊維 1 重量部 施工 1 回掛 焼成850°C×15分			1.0	1.5						
うわぐすりB + Pt繊維 2 重量部 施工 1 回掛 焼成850°C×15分					0.001	0.01				
うわぐすり厚み(mm)	0.35	0.30	0.33	0.45	0.30	0.32	0.32	0.35	0.33	0.36
体積抵抗率(Ω cm)	1.1×10^5	1.8×10^4	0.5×10^2	1.1×10^0	0.9×10^8	1.7×10^7	1.5×10^{13}	2.1×10^{12}	2.1×10^{12}	1.7×10^{12}
導電性	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×	×	×

(注) 導電性 ◎:極めて良好, ○:良好, ×:不可

【0024】

上記表2から明らかなように、うわぐすりB(抗菌性釉薬組成物)に金属繊維を添加した本発明品1～6は、うわぐすりAのみ並びにうわぐすりBのみの比較品7及び8に比べていずれも著しく体積抵抗率が小さく、良好な導電性を示した。また、うわぐすりBのみを施釉した比較品8においては、銀が酸化物形態で2重量%含まれているにも拘わらず、導電性の向上はなく、銀を酸化物形態で添加しても導電性の向上には寄与しないことが判った。更に、うわぐすりBに銀粉末を0.1重量部または1.5重量部配合した比較品9及び1

0においても、導電性の向上はなく、銀粉末を0.1～1.5重量部程度添加しても効果がないことが判った。

【0025】

次に、本発明品2、4及び6並びに7及び8について、対象細菌として大腸菌と黄色ブドウ球菌を使用して抗菌性試験を行った。抗菌性試験方法は以下の通りであった。

(1)接種菌液として、対象細菌を液体培地で培養後、遠心分離して希釈水(0.85%減菌食塩水)に懸濁させた；

(2)接種菌液1mlを試験片の施釉層上に塗布し、 $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ で0～16時間の所定の期間にわたりふ卵器に保持した；

(3)試験片を希釈水で洗浄後25mlにし、細菌試験を行った；

(4)細菌試験方法は寒天培地法で行った。

得られた結果を表3に記載する。

【0026】

【表3】

表3	培養時間(時間)	本発明品			比較品	
		②	④	⑥	⑦	⑧
		(単位個/cm ²)				
大腸菌	0	5.1×10^2	3.5×10^2	4.9×10^2	2.5×10^2	4.8×10^2
	1	0	0	0	2.1×10^2	0
	2	0	0	0	8.3×10	0
	4	0	0	0	7.8×10	0
	8	0	0	0	7.2×10	0
	16	0	0	0	1.1×10	0
黄色ブドウ球菌	0	3.8×10^2	2.0×10^2	3.9×10^2	3.9×10^2	4.4×10^2
	1	1.6×10^2	1.5×10^2	1.8×10^2	2.2×10^2	1.7×10^2
	2	5.1×10	1.1×10	5.8×10	1.9×10^2	6.0×10
	4	2.5×10	0.5×10	4.1×10	1.7×10^2	3.6×10
	8	0	0	0	5.6×10	0
	16	0	0	0	1.1×10	0
抗菌性	—	◎	◎	◎	△	○
導電性	—	◎	◎	○	×	×

(注) 抗菌性、導電性 ◎：極めて良好，○：良好，△：劣る，×：不可

上記表3から明らかなように、本発明品2、4及び6は、従来品の抗菌性釉薬組成物であるうわぐすりBと同等またはそれ以上の抗菌性を示し、抗菌性釉薬組成物に金属繊維を添

10

20

30

40

50

加しても、抗菌性に悪影響を及ぼすことがないばかりか、逆に、抗菌性がより良好となることもあることが判る。

【0027】

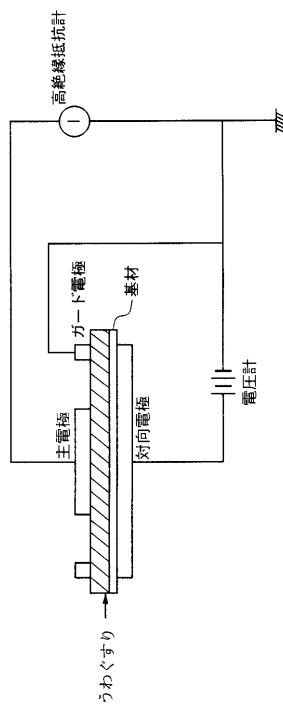
【発明の効果】

本発明によれば、施釉層の体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下の良好な導電性を有し、非静電気帯電性能を有する抗菌性釉薬組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明品及び比較品の体積抵抗率を測定するための三端子法による抵抗測定法の概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H05F 1/02 (2006.01) H05F 1/00 E
H05F 1/02 E

(74)代理人 100064779

弁理士 黒岩 徹夫

(72)発明者 飯沢 吉弘

埼玉県狭山市大字笹井212-14 狭山グリーンハイツ14-103

(72)発明者 浜口 昌子

埼玉県所沢市小手指町2-20-11 サンアベニュー小手指北201

(72)発明者 河島 崇

埼玉県所沢市小手指町2-20-11 サンアベニュー小手指北210

審査官 塩見 篤史

(56)参考文献 特開平10-081544 (JP, A)

特開平10-218641 (JP, A)

特開平11-189431 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C1/00-14/00

A01N59/16

C23D5/00

INTERGLAD